

·综述与进展·

## 在水介质中进行的 Barbier-Grignard 反应

廖联安<sup>1\*</sup> 李正名<sup>2</sup>

(1 厦门大学化学系 福建 361005; 2 南开大学元素有机化学研究所 天津 300071)

**摘要** 综述了铜、锌、锡等金属(试剂)诱导的,在水介质中进行的 Barbier-Grignard 反应,并讨论了该反应的化学选择性、区域选择性和立体选择性。

**关键词** Barbier-Grignard 反应,水介质,铜

## The Barbier-Grignard Reaction in Aqueous Media

LIAO Lian-An<sup>\*1</sup> LI Zheng-Ming<sup>2</sup>

(1 Department of Chemistry, Xiamen University, 361005 Fujian; 2 Institute of Elemento-Organic, Nankai University, 300071 Tianjin)

**Abstract** Indium, Zinc, Tin and other metals mediated Barbier-Grignard reactions are reviewed. The chemoselectivity, regioselectivity and diastereoselectivity of the reactions are discussed.

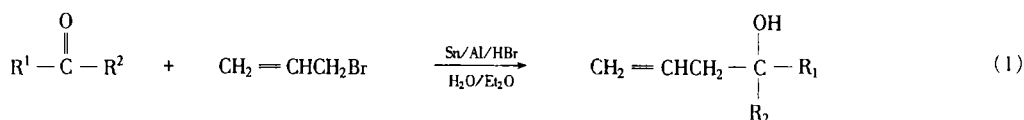
**Key words** Barbier-Grignard reaction, Aqueous Media, Indium

有机金属试剂和它们的反应已广泛地应用在化学的各个领域, Barbier-Grignard 反应是指醛酮的羰基与现场产生的有机金属试剂(Barbier)或有机金属试剂(Grignard)的反应,是生成新碳-碳键最重要的反应之一。但它们通常对水和空气高度敏感,需在水无氧条件下操作,使用易燃的非极性溶剂,若底物有活泼氢还需先行保护;这使它们的应用受到很大的限制。通常难以想象在水介质中进行有机金属反应;但水做为有机反应的溶剂,具有显著的经济、安全、高效和环保优势;且人们已熟知生物体内酶催化的反应都是在水介质中高效地进行。可见“水能载舟,亦能覆舟”;早在 1905 年人们就发现可在水中制备芳基氯化汞<sup>[1]</sup>,六十年代发现可在水中大量制备三苯基氯化锡<sup>[2]</sup>,尤其是七十年代末,发现可在 95% 乙醇中进行羰基的烯丙基化反应<sup>[3]</sup>,这说明了有些金属有机化合物对水是相当稳定的,也显

示了在极性质子溶剂(包括水)中进行有机金属反应的可能性。因此,八十年代以来,不少科学工作者致力于研究发展在水中进行的有机反应,已取得很大的进展<sup>[4-6]</sup>;本文将介绍在水介质中进行的 Barbier-Grignard 反应的研究进展。

### 1 锡诱导的 Barbier-Grignard 反应

1983 年 Nokami 等<sup>[7]</sup>发现水能促进锡诱导的羰基烯丙基化反应;例如,苯甲醛与烯丙基溴化锡在 1:1 的乙醚-水混合物反应 1.5 小时,产率 75%;而在纯有机溶剂中,如乙醚,苯,乙酸乙酯等,即使反应时间延长到 10 小时,产率都小于 50%。他们发现,将羰基化合物直接与烯丙基溴,金属锡和催化量的氢溴酸和铝粉在 1:1 的乙醚-水体系中进行反应,得到较理想的产率(表 1);但使用烯丙基氯,则不成功。



Received 1998-12-07; Revised 1999-05-10; Accepted 1999-05-24.

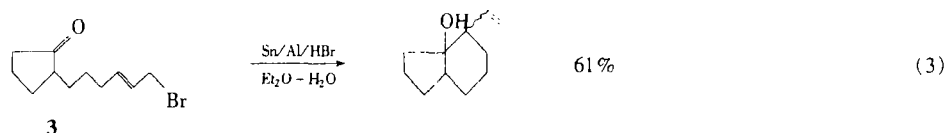
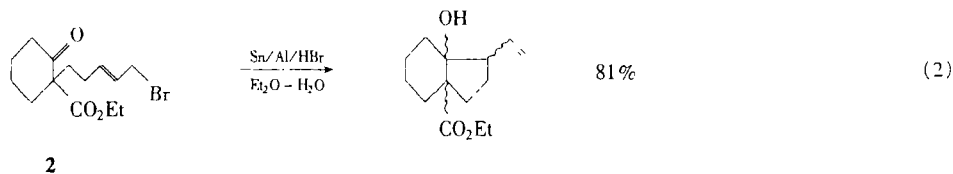
表 1 锡诱导的羰基烯丙基化

Tab. 1 Tin mediated allylations of carbonyl bond

R <sup>1</sup>	Ph <sup>-</sup>	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> CH=CH <sup>-</sup>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> <sup>-</sup>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Ph
R <sup>2</sup>	H	H	H		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
产率 (%)	73	70	57	76	58	50

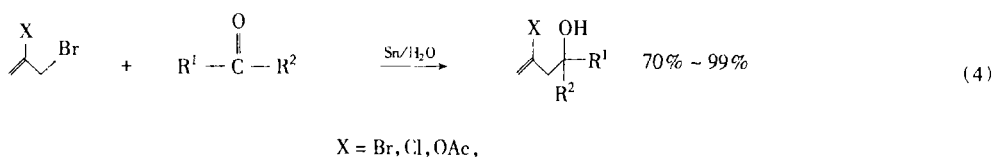
同样,亦可在分子内进行上述反应。如化合物 2 和 3 在锡、铝和氢溴酸的存在下,在醚—水体系中可顺利进行分子内环化反应,生成对应的五和六员

环化合物<sup>[8]</sup>。醛可以进行类似的分子内 Barbier - Grignard 反应<sup>[9]</sup>。



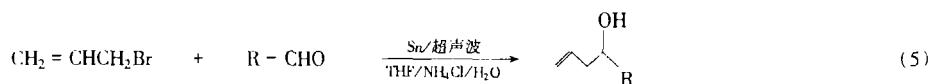
后来的研究表明,当使用乙醇—水—乙酸体系代替乙醚—水体系,即可用价廉的烯丙基氯代替烯丙基溴进行锡—铝诱导的 Barbier - Grignard 反应<sup>[10]</sup>;提高反应温度即可不用加入铝粉<sup>[11]</sup>;2-位

取代的烯丙基溴,在锡的诱导下,亦可顺利地于羰基底物进行烯丙基化反应;且底物上的氰基或酯基均不受反应的影响<sup>[12]</sup>。



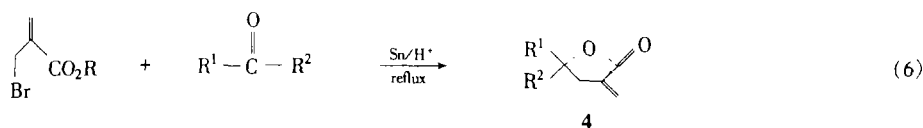
超声波能促进锡诱导的烯丙基溴的 Barbier - Grignard 反应<sup>[13]</sup>;使用超声波后,不用铝粉和氢溴酸即可顺利反应;将反应溶剂改为 THF—饱和氯化铵

水溶液可大大提高反应的产率;且当底物同时有酮和醛基团存在时,反应高选择地发生在醛羰基上。



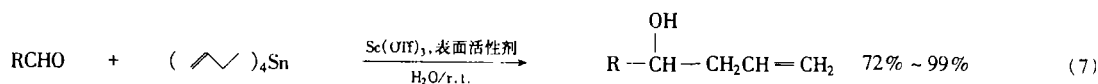
溴甲基丙烯酸酯与羰基化合物在 Sn/Al<sup>[14]</sup>, SnCl<sub>2</sub>/HOAc<sup>[15]</sup>或 SnCl<sub>2</sub>/Amberlyst 15<sup>[16]</sup>诱导下在水介

质中回流反应,可得理想产率的 α-甲基-γ-丁内酯(4);(4)是重要的精细有机化工中间体。



最近, Kobayashi 等报道<sup>[17]</sup>, 三氟乙酸铈可促进四(烯丙基)锡与醛在胶束体系中的烯丙基化反应,

十个反应例子, 产率 72% ~ 99%。



## 2 锌诱导的 Barbier - Grignard 反应

在 1977 年报道<sup>[6]</sup>醛或酮在锌诱导下可在 95% 乙醇中进行烯丙基化后, 1987 年 Einhorn 等报道<sup>[18]</sup>在饱和氯化铵水溶液 - THF 体系中, 醛和酮在锌的

诱导下, 可顺利与烯丙基卤反应得理想产率的 Barbier - Grignard 反应产物(见表 2)。

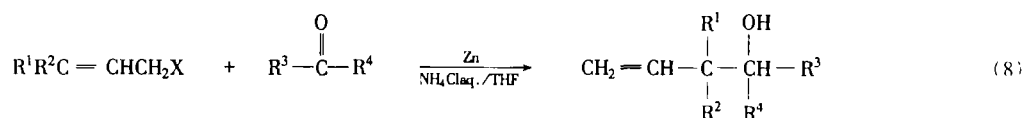




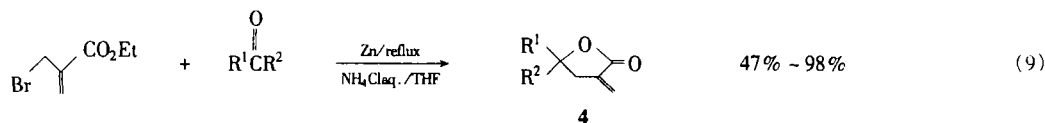
表 2 锌诱导的羰基烯丙基化

Tab.2 Zinc mediated allylations of carbonyl bond

R <sup>1</sup>	H	Me	Me	Me	H	H
R <sup>2</sup>	H	Me	Me	H	H	H
X	Br	Cl	Cl	Br	Br	Cl
R <sup>3</sup>	Ph	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		
R <sup>4</sup>	H	Me	H		Me	Me
产率(%)	100	84	95	100	89	58

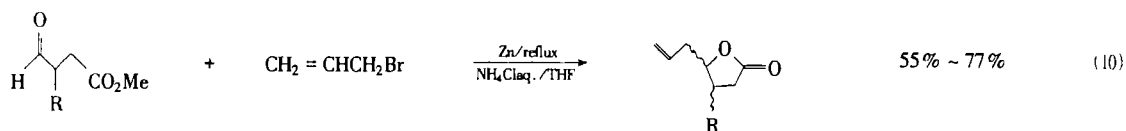
Benezra 等报道<sup>[19]</sup>, (2-溴甲基)丙烯酸乙酯与醛或酮在锌诱导下, 在氯化铵饱和水溶液 - THF 体系中回流反应可顺利得到 α-甲基 - γ-丁内酯

(4), 产率 47% ~ 98%; 而在纯 THF 中反应, 产率仅 15% 左右。



Kunz 和 Reissig 报道<sup>[20]</sup>了 γ-氧代羧酸酯的类

似反应, 产率 55% ~ 77%。

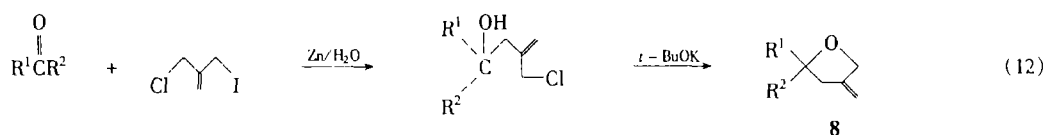
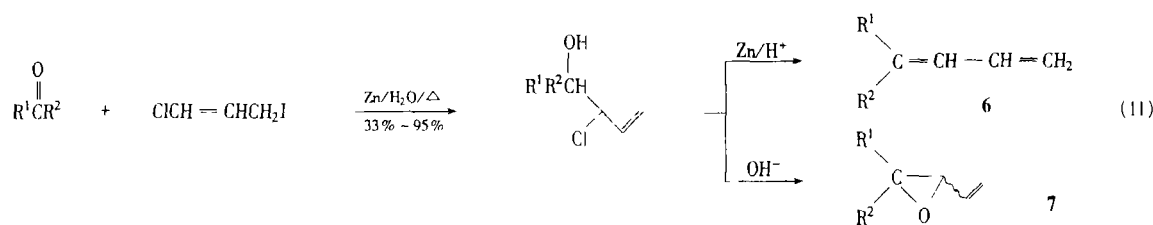


用锌诱导在水中的 Barbier - Grignard 反应, 1,3-

二氯丙烯可与羰基化金物反应生成中等产率的共轭

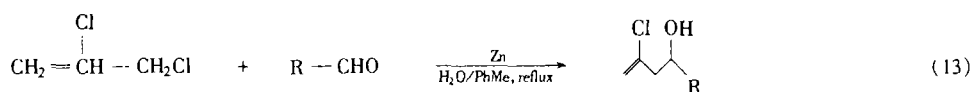
1,3-丁二烯衍生物(6)<sup>[21]</sup>;用3-碘-1-氯丙烯可大大地提高反应的产率,烯丙基化产物用酸处理得6,用碱处理得烯基环氧化合物(7)。同样,羰基

化合物与3-碘-2-氯甲基丙烯反应后再用碱处理,可得2-甲烯基四氢呋喃衍生物(8)<sup>[22]</sup>。



Oda 等报道<sup>[23]</sup>在  $\text{H}_2\text{O}-\text{PhMe}$  体系回流条件下,锌促进2,3-二氯-1-丙烯的烯丙基化反应;用锡代替锌,则反应

不进行;若体系没有水存在,反应亦不进行。用活化的锌粉可促进反应的进行<sup>[24]</sup>。



### 3 铟诱导的 Barbier-Grignard 反应

1991年, Li 和 Chan 报道<sup>[25]</sup>了第一个铟诱导在水中进行 Barbier-Grignard 反应。与锌和锡相比,铟诱导反应不需

酸,热或超声波等作为促进剂;反应在室温条件下平稳地进行,也无需使用有机溶剂;表3为部分结果。

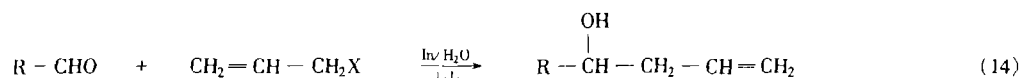


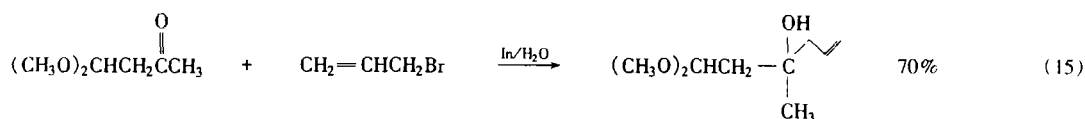
表3 铟诱导的羰基烯丙基化

Tab.3 Indium mediated allylations of carbonyl bond

R	Ph	Ph	Ph	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	MeCH(OH)-	PhCH(Me)-	HOCH <sub>2</sub> C(Me) <sub>2</sub> -	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
X	I	Br	Cl	Br	Br	Br	Br	Br
产率(%)	97	95	60	94	85	72	85	95

铟诱导的反应条件极为温和,象缩醛这样敏感的基团存在也不会影响反应;而用锌、锡或其它金属诱导时,缩醛无法保留。铟诱导的 Barbier-Grignard

反应在水中即可进行,若在水 THF 中反应,则产率明显下降且付产物增多<sup>[26]</sup>;用 0.1 mmol HCl 代替水可提高反应速率<sup>[27]</sup>。



(2-溴甲基)丙烯酸(酯)与羰基化合物在铟诱导下可在水中或 THF-水体系于室温下顺利进行烯丙基化;酯的反应产物为( $\alpha$ -甲烯基)- $\gamma$ -丁内

酯(4)<sup>[28]</sup>,酸的反应产物需经盐酸处理得 4<sup>[29,30]</sup>;表 4 为部分结果。

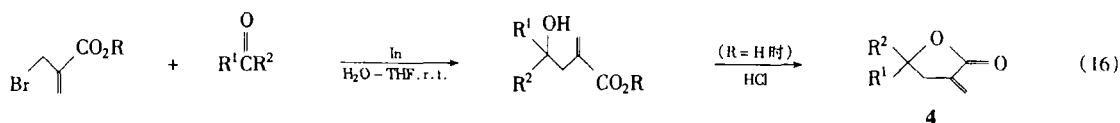


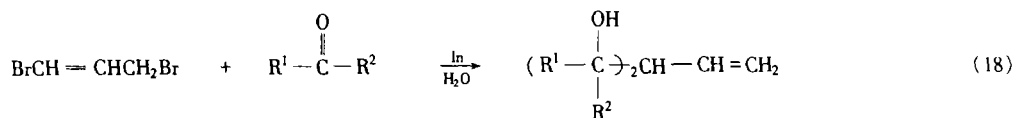
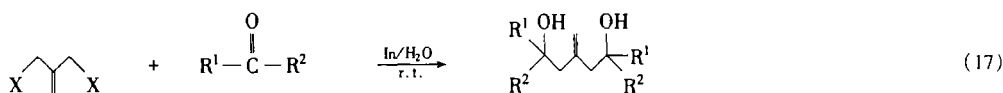
表 4  $\alpha$ -甲烯基- $\gamma$ -丁内酯(4)的制备

Tab.4 The preparation of  $\alpha$ -methylene- $\gamma$ -butyrolactone

R <sup>1</sup>	H	CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub> -	<i>i</i> -Pr-	<i>t</i> -Bu-	Ph	Ph <sub>2</sub> CH-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	Ph	HOCH <sub>2</sub> C(Me) <sub>2</sub> -
R <sup>2</sup>	H	H	H	H	H	H		H	H
R	H	H	H	H	H	H	H	Et	Et
产率(%)	40	77	69	78	75	91	78	96	85

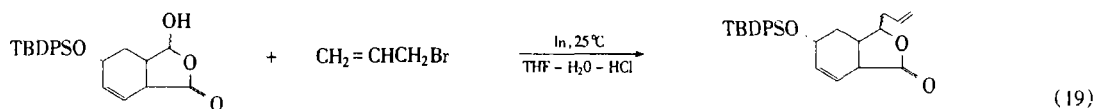
2-卤甲基-3-卤丙烯与羰基化合物在铟的诱导下于水中反应可顺利得到双烯丙基化产物<sup>[31]</sup>,溴

化物的活性比氯的高。而用 1,3-二溴丙烯反应,则得到 1,1-双烯丙基化的产物<sup>[32]</sup>。



Bernardelli 和 Paquette 报道<sup>[33]</sup>,铟可诱导  $\gamma$ -羟基- $\gamma$ -内酯在水-中立体选择性地烯丙基化,产率

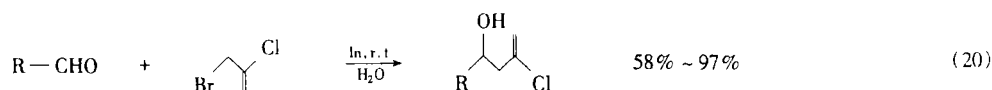
良好;这是合成 Cembranoids 类化合物的重要中间体。



93%  $\beta/\alpha = 9.6$

Yi 等报道<sup>[41]</sup>2-氯-3-溴丙烯在铟/水体系中

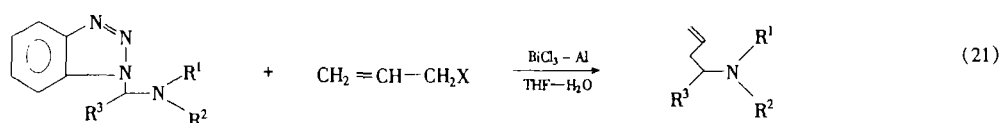
与醛于室温下反应,可得良好产率的烯丙基化产物。



#### 4 铋和其它金属诱导的 Barbier - Grignard 反应

铋的活性比铟、锌等金属弱;但它与锡相似,在铝粉和氢溴酸的促进下,可诱导苯乙醛与烯丙基溴在 THF/H<sub>2</sub>O 体系中的 Barbier - Grignard 反应,产率 90%<sup>[34]</sup>;若仅用 THF 作溶剂,产率大大下降。

Katritzky 等报道<sup>[35]</sup>,缩胺(9)在 BiCl<sub>3</sub> - Al 诱导下,可在 THF - H<sub>2</sub>O 中进行烯丙基化,得到良好产率的胺;用苄卤代替烯丙基卤也能进行同样的反应。



Akiyama 报道<sup>[42]</sup>,烯丙基锗在催化量的三氟乙酸铈存在下,在硝基甲烷-水体系中与醛可顺利进

行 Barbier - Grignard 反应;而在无水条件下反应,产率显著下降。

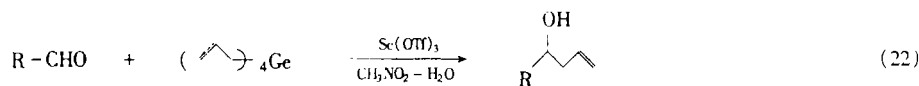



表 5 锗诱导的烯丙基化反应

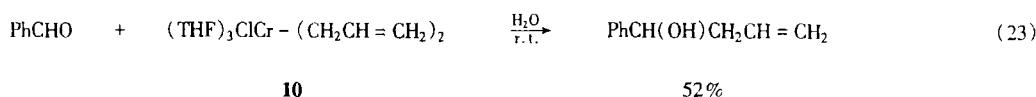
Tab.5 Germanium mediated allylations of carbonyl bond

R	Ph	4 - NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4 - ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	n - C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> -		PhCO -
产率 * ( % )	94(64)	99	100	92(33)	92(45)	75	87

\* 括号内为在纯硝基甲烷反应时的产率

铅和镉亦可用于 Barbier - Grignard 反应,但活性低得多<sup>[2]</sup>。Kauffmann 报道<sup>[36]</sup>烯丙基铬化合物(10)

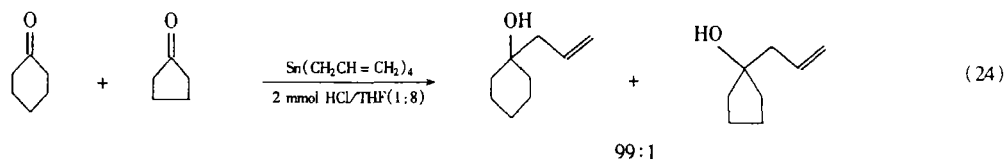
可与醛在水中进行烯丙基化反应。



#### 5 金属诱导 Barbier - Grignard 反应的选择性

在水介质中进行的 Barbier - Grignard 反应的化学选择性显著高于经典的方法。醛在酮存在下可选

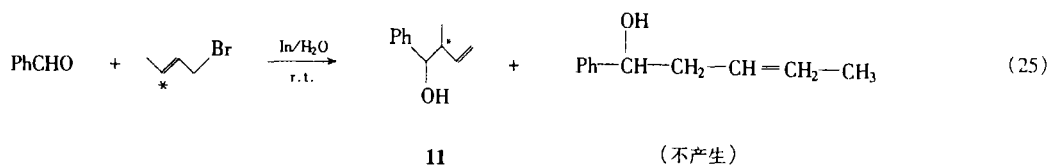
择性地烯丙基化;甚至环己酮可在环戊酮存在下选择性地烯丙基化<sup>[37,42]</sup>。



锡诱导的在水进行的醛或酮的烯丙基化反应,其它基团如酯基、羰基、酰胺基、氰基,邻苯二甲酰亚胺基,缩醛,磷酸酯等基团都不受反应的影响<sup>[2,38]</sup>,这些基团可以在底物分子中,亦可在烯丙卤分子中。

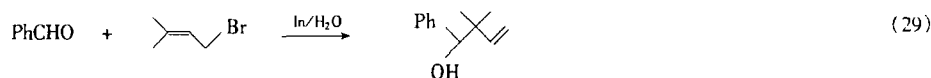
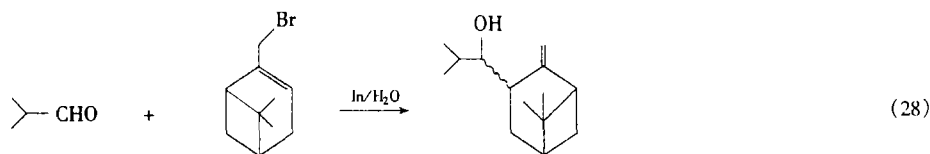
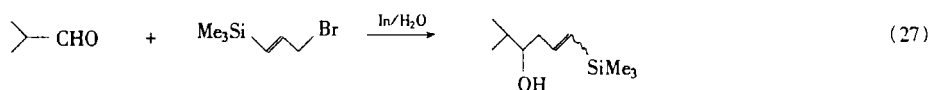
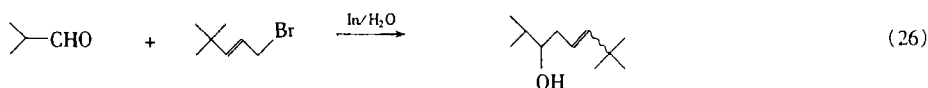
锡诱导的取代烯丙卤的 Barbier - Grignard 反应具有如下的区域选择性结果<sup>[39]</sup>。

(1)一般来讲,反应在  $\gamma$ -位上进行形成 C-C 键。如苯甲醛与 1-溴-丁-2-烯反应,只得产物(11)。



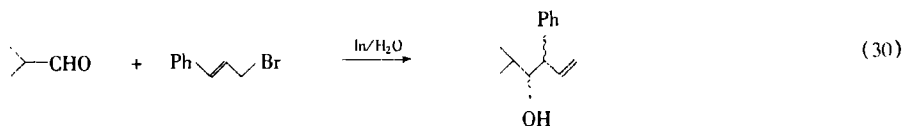
(2)区域选择性与取代基的体积有关而与取代基的多少无关。大的取代基如叔丁基,硅基等,反应

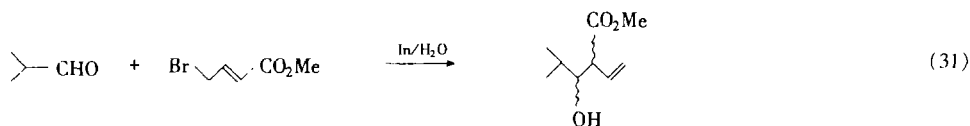
发生在原位上(即卤素取代的碳原子上);而小取代基则通常发生在  $\gamma$ -位上。如以下几个反应。



(3)区域选择性不受取代基共轭双键的影响。例如, *E*-肉桂基溴和 4-溴-*E*-巴豆酸酯与异丁

醛反应,都得到去共轭的产物。

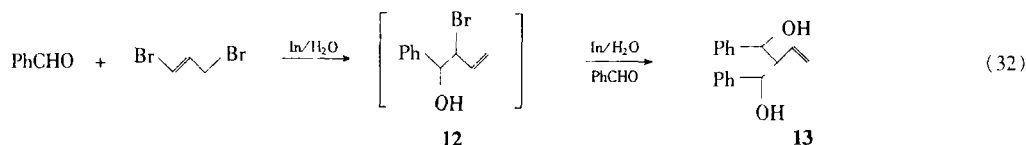




(4)区域选择性和双键的构型无关。无论 *E* 或 *Z* - 肉桂基溴,与异丁醛反应的产物产率都一样。

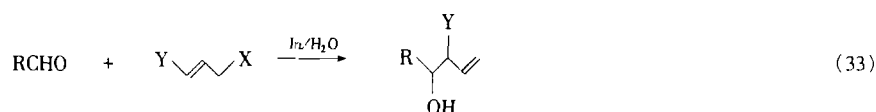
(5)区域选择性与取代基在双键上的起始位置

无关。例如,1,3-二溴丙烯与苯甲醛在铜水体系中反应,中间态产物 **12** 溴在  $\alpha$ -位上,但进一步反应却专一地生成 1,1-双烯丙基化产物(**13**)



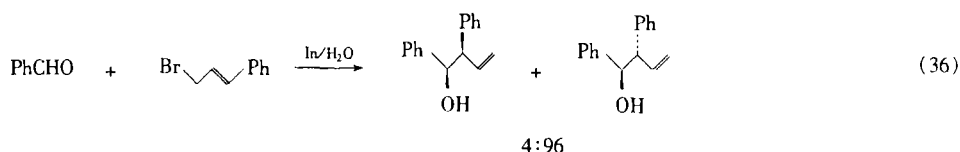
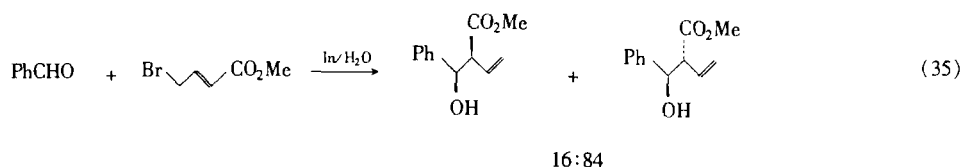
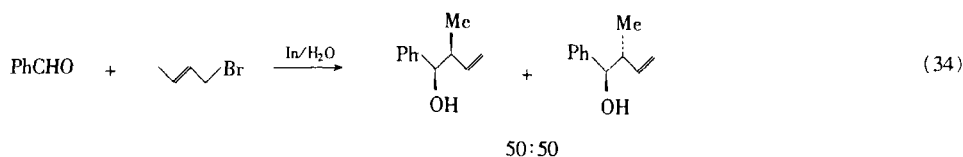
关于铜诱导的水中进行 Barbier - Grignard 反应的立体选择性问题,已进行了较多的研究。以下分

几种情况加以讨论。

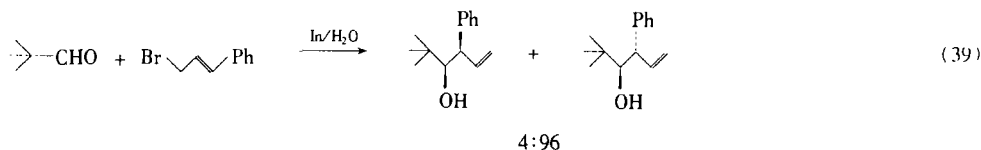
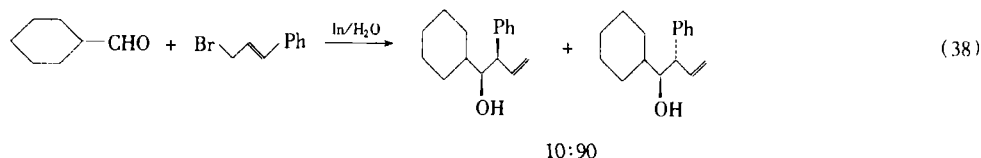
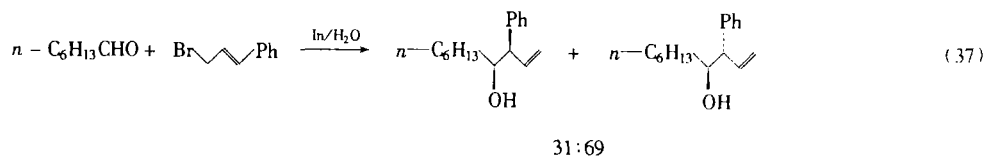


这种情况下反应的立体选择性由醛和烯丙卤上的取代基所决定;但与烯丙卤双键的几何构型无关。以下列苯甲醛的三个反应(式 34 ~ 36)为例,选择性可以从 1:1 到以 *anti*-为主(*anti*:*syn* = 96:4)<sup>[39]</sup>;不管是 *E* 或 *Z* - 肉桂基溴,都得到相同的立体异构体。

因此,肉桂基溴与不同醛的反应,立体选择性则由醛上烷基的体积大小所决定,体积越大, *anti*-选择性越高;见下式 37 ~ 39,醛的取代基体积增大, *anti*-产物比例提高。







同样,肉桂基氯与醛在 $\text{SnCl}_2 - \text{Al}$ 诱导下于 $\text{THF} - \text{H}_2\text{O}$ 体系中反应,产物也是以 *anti* - 为主,最高达到 90:10<sup>[40]</sup>。

Loh 报道<sup>[43]</sup>,1-三氟甲基烯丙基溴与醛在铟的诱导下在水中反应,具有明显的 *anti* - 立体选择性;但当 R 基团上有位置合适的供电子基,则表现为明显 *syn* - 立体选择性。

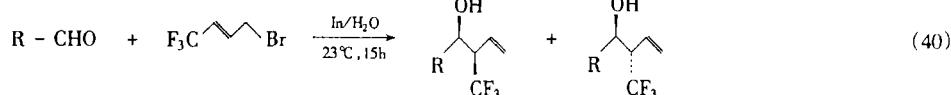


表 6 铟诱导的 Barbier - Grignard 反应的立体选择性

Tab.6 The diastereo selectivity of Indium mediated Barbier-Grignard reaction


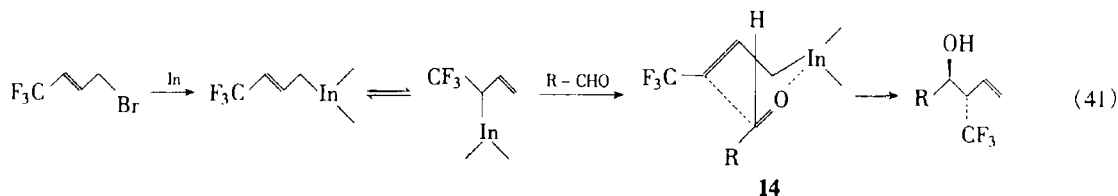
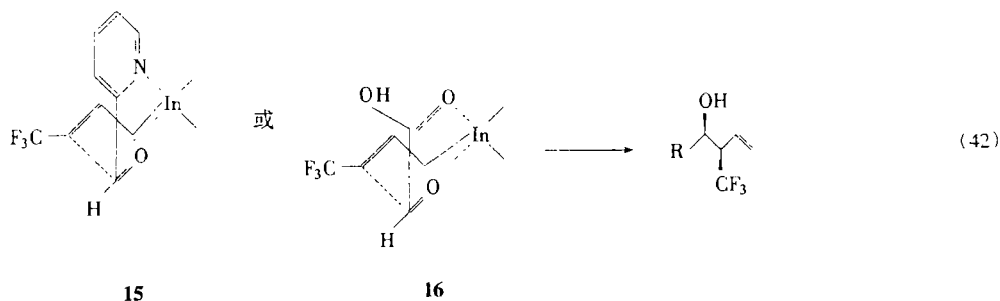
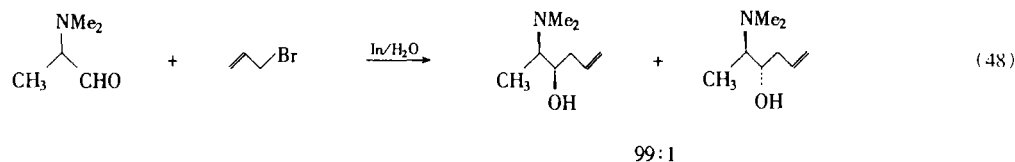
R	Ph		3 - Py	2 - Py	HO <sub>2</sub> C -
产率(%)	87	90	95	88	80
<i>syn</i> : <i>anti</i>	8:92	0:100	0:100	100:0	96:4

表 6 的结果可由如下的反应中间态来说明。通常烯丙基卤化后,根据 Cram 规则,与醛反应生成过渡态稳定的六元环中间体(14);继续反应为产物则有明显的 *anti* - 选择性。而当 R 为 2 - Py 基或

- CO<sub>2</sub>H 时,吡啶环上的氮原子和 - CO<sub>2</sub>H 中的氧原子可与铟配位,形成中间态(15)和(16);继续反应则产物为 *syn* - 选择性。

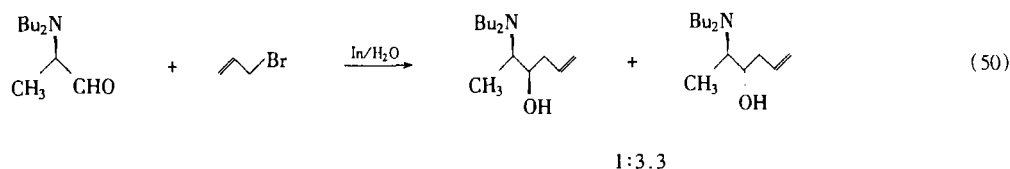
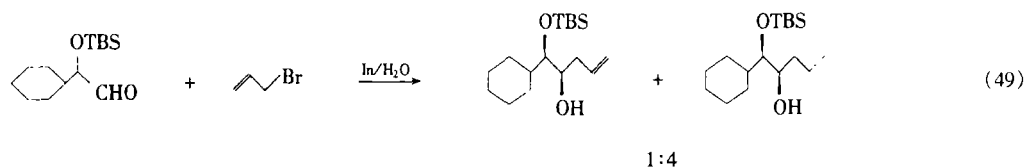






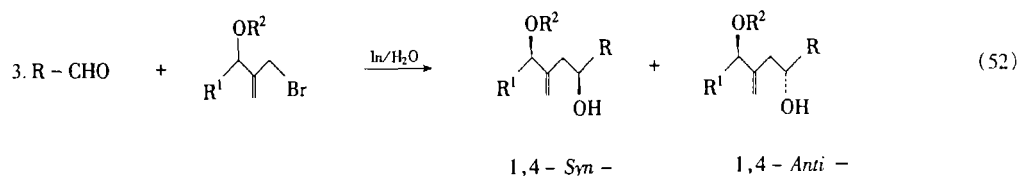
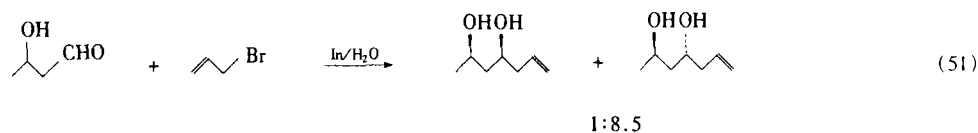
而当氧或氮上取代基团太大时,得到的产物仍以 *anti* - 为主,似乎络合中间态 **17** 在水中不存在

(若在有机溶剂中反应,仍以 *syn* - 产物为主)<sup>[47,48]</sup>。



同样,β-羟基丁醛的烯丙基化产物亦以 *anti* -

为主<sup>[45]</sup>。



对上述 1,4 - 不对称诱导的情况,Paquette 等进行了研究<sup>[49]</sup>;他们发现,反应以 *syn* - 选择性为主,当 R<sup>2</sup> 为 TBS 时, *syn* - 选择性都达到 90:10 以上,大部分为 95:5 以上;当 R<sup>2</sup> 为氢或甲基等较小的基团时, *syn* - 选择性下降。表 7 为部分结果。

Paquette 等还研究了如下另一类(式 53)1,4 - 不

对称诱导烯丙基化<sup>[50]</sup>,发现与上述反应类似,当 R<sup>2</sup> 为 TBS 时,以 *syn* - 选择性为主;但当 R<sup>2</sup> 为氢时,产物则以 *anti* - 选择性为主;R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> 时,选择性不明显。R<sup>2</sup> = H 时,反应速度远快于 R = TBS 的底物,产率良好。

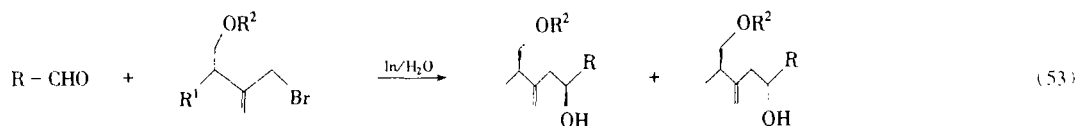
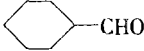
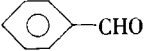


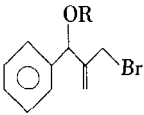
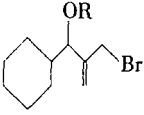


表 7 铟诱导 1,4-不对称烯丙基化

Tab.7 Indium induced 1,4 - asymmetric allylations

烯丙基溴	R			
		<i>syn: anti</i> (括号内为产率%)		
	TBS	91:9(54)	89:11(64)	91:9(25)
	CH <sub>3</sub>		59:41(61)	
	H	59:41(53)	54:46(70)	56:44(70)
	TBS	93:7(84)	87:13(64)	
	CH <sub>3</sub>		66:34(72)	89:11(26)
	H	60:40(79)	61:39(83)	65:35(38)
	TBS	99:1(50)	99:1(90)	99:1(74)
	CH <sub>3</sub>		69:31(76)	
	H	35:65(80)	50:50(87)	50:50(69)

与经典的 Barbier - Grignard 反应相比,在水介质中进行反应具有很多优点;如经济(水是最便宜的溶剂),安全,不需无氧无水操作,不需处理易燃的有机溶剂,不需保护底物或反应物上的活泼氢,提高反应速度和反应的选择性,减少溶剂对环境的污染等等。尤其是铟诱导的 Barbier - Grignard 反应,可在水中于室温下平稳进行,使得这类金属有机反应的工业化得以简便高效地进行,极大地扩展了该反应的应用范围。因此,开展在水中进行的有机反应的研究,将是有机合成化学和有机化学工业的重要课题。

## References

- W Peters. *Ber.*, **1905**, 38, 2567
- K Sisido, S Kozima, T Hanada. *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 9, 99; **1968**, 11, 503
- T A Killinger, N A Boughton, T A Runge, J Wolinsky. *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 124, 131
- A Lubineau, J Auge, Y Queneau. *Synthesis*, **1994**, (8), 741
- C J Li. *Tetrahedron*, **1996**, 52, 5643
- C J Li, T H Chan. **1997** 《Organic Reactions in Aqueous Media》, John Wiley & Sons, Inc
- J Nokami, J Otera, T Sudo, R Okawara. *Organometallics*, **1983**, 2, 191
- J Nokami, S Wakabayashi, R Okawara. *Chem. Lett.*, **1984**, 869
- J Y Zhou, Z G Chen, S H Wu. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 2783
- K Uneyama, N Kamaki, A Moriya, S Torii. *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 5396
- S H Wu, B Z Huang, T M Zhu, D Z Yiao, Y L Chu. *Acta Chim. Sinica*, **1990**, 48, 372
- T Mandai, J Nokami, T Yano, Y Yoshinaga, J Otera. *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 172
- C Petrier, J Einhorn, J L Luche. *Tetra. Lett.*, **1985**, 26, 1449
- J Nokami, T Tamaoka, H Ogawa, S Wakabayashi. *Chem. Lett.*, **1986**, 541
- K Uneyama, K Ueda, S Torii. *Chem. Lett.*, **1986**, 1201

- 16 P Talaga, M Schaeffer, C Benezra, J L Stampf. *Synthesis*, **1990**, 530
- 17 S Kobayashi, T Wakabayashi, H Oyamada. *Chem. Lett.*, **1997**, 831
- 18 C Einhorn, J L Luche. *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 322, 177
- 19 H Mattes, C Benezra. *Tetra. Lett.*, **1985**, 26, 5697
- 20 T Kunz, H U Reissig. *Liebigs. Ann. Chem.*, **1989**, 891
- 21 T H Chan, C J Li. *Organometallics*, **1990**, 9, 2649
- 22 C J Li, T H Chan. *Organometallics*, **1991**, 10, 2548
- 23 Y Oda, S Matsuo, K Saito. *Tetra. Lett.*, **1992**, 33, 97
- 24 A Durant, J L Delplaneke, R Winand, J Reisse. *Tetra. Lett.*, **1995**, 36, 4257
- 25 C J Li, T H Chan. *Tetra. Lett.*, **1991**, 32, 7017
- 26 S Araki, S J Jin, Y Idou, Y Butsugan. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, 65, 1736
- 27 E Kim, D M Gordon, W Schmid, G M Whitesides. *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 5500
- 28 T H Chan, C J Li, M C Lee, Z Y Wei. *Can. J. Chem.*, **1994**, 72, 1181
- 29 P K Choudhury, F Foubelo, M Yus. *Tetra. Lett.*, **1998**, 39, 3581
- 30 T H Chan, M C Lee. *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 4228
- 31 C J Li. *Tetra. Lett.*, **1995**, 36, 517
- 32 D L Chen, C J Li. *Tetra. Lett.*, **1996**, 37, 295
- 33 P Bernardelli, L A Paquette. *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 8284
- 34 M Wada, H Ohki, K Y Akiba. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 1738
- 35 A R Katrizky, S M Allin. *Synth. Commun.*, **1995**, 25, 2751
- 36 T Kauffmann., R Abeln., D Wingbermuehle. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 730
- 37 A Yanagisawa, H Inoue, M Morodome, H Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 10356
- 38 T H Chan, Y C Xiu. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1996**, 905
- 39 M B Isaac, T H Chan. *Tetra. Lett.*, **1995**, 36, 8957
- 40 K Uneyama, H Nanbu, S Tonii. *Tetra. Lett.*, **1986**, 27, 2395
- 41 X H Yi, Y Meng, C J Li. *Tetra. Lett.*, **1997**, 38, 4731
- 42 T Akiyama, J Iwai. *Tetra Lett.*, **1997**, 38, 853
- 43 T P Loh, X R Li. *Tetra. Lett.*, **1997**, 38, 869
- 44 T H Chan, C J Li. *Can. J. Chem.*, **1992**, 70, 2726
- 45 L A Paquette, T M Mitgel. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 1931
- 46 L A Paquette, P C Lobben. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 1917
- 47 L A Paquette, T M Mitgel, M B Isaac, C F Crasto, W W Schomer. *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 4293
- 48 L A Paquette, T M Mitgel. *Tetra. Lett.*, **1995**, 36, 6863
- 49 L A Paquette, G O Bennett, A Chhatriwalla, M B Isaac. *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 3370
- 50 L A Paquette, G D Bennett, M B Isaac, A Chhatriwalla. *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 1836

( QIN X Q; DONG L J )